

## 明 細 書

### 光学素子の製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、光学素子の製造方法であって、特に少なくとも一部に屈折率が異なる領域を有するガラスからなる光学素子の製造方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] 従来、光通信分野において、光ファイバを伝播してきた信号光を該光ファイバの外部に平行光として取り出したり、またその逆に、平行光を光ファイバの端面に集束させて該光ファイバに入射させたりするために、光ファイバコリメータが使用されている。かかる光ファイバコリメータを用いる場合には、一対のコリメータレンズ間に光機能素子(例えば、光学フィルタ、光アイソレータ、光スイッチ、光変調器等)を挿入することにより、入射側の単一モード光ファイバを伝播してきた信号光に所定の作用を及ぼした後、信号光を受光側の単一モード光ファイバに集束させて再伝播することができる。
- [0003] 光ファイバコリメータに用いられるコリメータレンズとしては、種々の形状のレンズが用いられているが、球面レンズ及び形状の複雑な非球面レンズと比べて、製造時の研磨加工等が容易であるという理由により、円柱状の屈折率分布型レンズ(ロッドレンズ、GRINレンズ等とも称されている)が一般に使用されている。この屈折率分布型レンズが光の集束等に代表されるレンズ機能を有するのは、ロッドガラス内部の屈折率が中心から半径方向に亘って連続的な分布を有しているからである。
- [0004] このような屈折率分布型レンズの製造方法としては、従来、ガラスロッドの半径方向に屈折率分布を形成させるために、例えば、イオン交換法、二重ルツボ法、CVD法(気相堆積法)、ゾルーゲル法、ロッドインチューブ法等が知られている。このうち、イオン交換法は、一価陽イオン( $K^+$ 、 $Tl^+$ 、 $Ag^+$ 等)を含む溶融塩に均質なガラスロッドを浸漬し、ガラスに含まれる一価陽イオン( $Na^+$ 等)と溶融塩中の一価陽イオンとを交換することにより屈折率分布を形成する方法であり、最も代表的な製造方法である。例えば、特許文献1には、Na成分を含有するガラスロッドを、 $Ag^+$ を含む溶融塩を用

いてイオン交換を行ってロッドの半径方向に屈折率分布を形成させることにより、屈折率分布型レンズを作製する方法が開示されている。

[0005] また、このようなイオン交換による屈折率分布を、平板状のガラスに施すことにより作製した、数十ミクロン〜サブミリ程度のレンズを並べたマイクロレンズアレイなども、コンピュータボード間のコネクタ用又は光源のコリメート用として利用されつつある。

[0006] 一方でこのような屈折率分布の形成により作製する光学素子として光導波路が挙げられる。光導波路の形成方法としては薄膜堆積法が知られており、シリコンなどの基板上にシリカを主成分とする光導波層を堆積する方法である。具体的には、スパッタ法、CVD法、火炎堆積法等が知られている。これらの方法は、いずれも導波路形成のために高真空装置を必要とし、製造工程も複雑なためにコストが高くなるという欠点がある。また、CVD法及び火炎堆積法では、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 等の危険なガスを使用することがあり、コスト高の一因となっている。特に、火炎堆積法では、製造プロセスにおいて基板が1200〜1300℃程度の高温に晒されるため、基板が劣化し易く、また基板中に内部応力が発生して導波光の偏波依存性が大きくなる等の問題点も有る。

[0007] 光導波路の形成方法としてはイオン交換法も知られており、基板として $\text{Na}^+$ イオンを含む多成分ガラスを使用し、これを $\text{K}^+$ イオン、 $\text{Tl}^+$ イオン、 $\text{Ag}^+$ イオン等が含まれる熔融塩に浸漬することにより、ガラス中の $\text{Na}^+$ イオンと熔融塩中の $\text{K}^+$ イオン、 $\text{Tl}^+$ イオン、 $\text{Ag}^+$ イオン等とを交換する方法である。イオン交換法では、イオン交換の際に電界を印加してイオン交換速度、イオンの拡散速度等を加速することもある。この方法によれば、イオン交換されたガラス部分の屈折率が高くなって、光導波層を形成することができる。

[0008] このようなイオン交換法は、薄膜堆積法のように高真空を必要とせず、また、熔融塩の温度も通常250〜400℃程度であり、製造設備は安価である。しかしながら、イオン交換速度、ガラス基板中でのイオンの拡散速度等は、熔融塩の組成、温度等に影響されるため、熔融塩の組成、温度等の厳密な管理が必要となる。しかも、イオン交換の温度は、熔融塩の熔融温度に左右されるため、熔融塩によるイオン交換法を用いて所望の屈折率プロファイルを持つ光学素子を作製する場合には、熔融塩の組成

、温度、時間等のイオン交換条件の決定において高度のノウハウが必要となる。また、イオン交換を熔融塩で行う際には、所望するイオン交換部分以外にイオン交換阻止膜を塗布する必要がある。一般に、イオン交換阻止膜の塗布には、フォトリソグラフィの技術が利用されるが、このような阻止膜の形成は工程が複雑である。さらに、導入イオンとして空気中で酸化され易いものを用いる場合には、イオン交換を還元雰囲気で行うことにも注意する必要がある。

特許文献1:特開2001-159702号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、薄膜堆積法のように高真空を必要とせず、また熔融塩を用いない光学素子の製造方法を提供することを主な目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、リチウム化合物、カリウム化合物、ルビジウム化合物、セシウム化合物、銀化合物及びタリウム化合物から選ばれる少なくとも1種を含む特定のペーストを用いて、ガラス基材中に $\text{Li}^+$ イオン、 $\text{K}^+$ イオン、 $\text{Rb}^+$ イオン、 $\text{Cs}^+$ イオン、 $\text{Ag}^+$ イオン、 $\text{Tl}^+$ イオン等を拡散させることにより、ガラス基材中に屈折率の異なる領域を形成する製造方法によれば、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0011] 即ち、本発明は、下記の光学素子の製造方法に係るものである。
- [0012] 1. アルカリ金属成分をガラス構成成分として含むガラス基材に、リチウム化合物、カリウム化合物、ルビジウム化合物、セシウム化合物、銀化合物及びタリウム化合物から選ばれる少なくとも1種、有機樹脂並びに有機溶剤を含有するペーストを塗布し、ガラス基材の軟化温度より低い温度で熱処理することを特徴とする光学素子の製造方法。
- [0013] 2. ガラス基材が、アルカリ金属成分を酸化物換算で2重量%以上含むガラスからなり、該ガラスがケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス又は弗リン酸塩ガラスである上記項1記載の製造方法。
- [0014] 3. 上記項1又は2に記載の製造方法により製造された光学素子。

[0015] 4. 屈折率分布型レンズ、屈折率分布型レンズアレイ、光導波路又は回折格子である上記項3記載の光学素子。

[0016] 5. スラブ型又はチャネル型光導波路である上記項4記載の光学素子。

以下、本発明の光学素子の製造方法について詳細に説明する。なお、本発明における光学素子は、ガラス基材の少なくとも一部に形成された、基材とは異なる屈折率を有する領域又は屈折率分布を有する領域を利用して、所望の光学特性を発揮するものを言い、具体的には屈折率分布型レンズ、屈折率分布型レンズアレイ、光導波路、回折格子等が該当する。

[0017] 本発明の製造方法では、ガラス基材として、アルカリ金属成分をガラス構成成分として含むガラス基材を用いることが必要である。

[0018] 該ガラス基材におけるアルカリ金属成分としては、Li、Na、K、Rb、Cs等を例示でき、これらの内で、Li、Na、K等が好ましく、特にNaが好ましい。これらのアルカリ金属成分は、イオンの状態で存在してもよく、酸化物として存在してもよい。また、アルカリ金属成分は、一種のみ存在してもよく、二種以上が同時に存在してもよい。

[0019] 該ガラス基材におけるアルカリ金属成分の含有量は、酸化物換算で2重量%程度以上とすることが適当であり、5重量%程度以上とすることが好ましく、10重量%程度以上とすることがより好ましい。アルカリ金属成分の上限については特に限定的ではないが、酸化物換算で40重量%程度とすることが適当であり、30重量%程度とすることが好ましく、20重量%程度とすることがより好ましい。

[0020] 本発明では、アルカリ金属成分を含有するガラスであれば特に限定なく使用できる。例えば、ケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス、弗リン酸塩ガラス等を用いることができる。

[0021] これらのガラスの具体的な組成については、特に限定はなく、ケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス、弗リン酸塩ガラス等として公知の組成のガラスであって、上記したアルカリ金属成分を含有するものであればよい。

[0022] このようなガラス組成の具体例としては、例えば、酸化物量換算量で表して、下記1)～4)が例示できる。

[0023] 1)  $\text{SiO}_2$ : 40～80重量%、好ましくは50～75重量%、 $\text{CaO}$ : 5～25重量%、好まし

くは17〜20重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 及び $\text{Cs}_2\text{O}$ から選ばれた少なくとも1種:5〜25重量%、好ましくは7〜20重量%、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrO}$ 及び $\text{PbO}$ から選ばれた少なくとも1種:2重量%以下、好ましくは1.5重量%以下(但し、所定の効果を十分に得るためには、下限値は0.1重量%程度とすることが望ましい)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :15重量%以下、好ましくは10重量%以下(但し、所定の効果を十分に得るためには、下限値は0.5重量%程度とすることが望ましい)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SO}_3$ の少なくとも1種:3重量%以下、好ましくは1重量%以下(但し、所定の効果を十分に得るためには、下限値は0.05重量%程度とすることが望ましい)を含むケイ酸塩ガラス。

[0024] 2)  $\text{SiO}_2$ :20〜80重量%、好ましくは30〜75重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :3〜50重量%、好ましくは5〜30重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 及び $\text{Cs}_2\text{O}$ から選ばれた少なくとも1種:2〜20重量%、好ましくは5〜15重量%、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrO}$ 及び $\text{PbO}$ から選ばれた少なくとも1種:30重量%以下、好ましくは25重量%以下(但し、所定の効果を十分に得るためには、下限値は1重量%程度とすることが望ましい)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Gd}_2\text{O}_3$ から選ばれた少なくとも1種:15重量%以下、好ましくは10重量%以下(但し、所定の効果を十分に得るためには、下限値は0.5重量%程度とすることが望ましい)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 及び $\text{ZrO}_2$ から選ばれた少なくとも1種:2重量%以下、好ましくは1重量%以下(但し、所定の効果を十分に得るためには、下限値は0.05重量%程度とすることが望ましい)、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SnO}$ から選ばれた少なくとも1種:2重量%以下、好ましくは1重量%以下(但し、所定の効果を十分に得るためには、下限値は0.01重量%程度とすることが望ましい)を含むホウケイ酸塩ガラス。

[0025] 3)  $\text{P}_2\text{O}_5$ :40〜80重量%、好ましくは50〜75重量%、 $\text{SiO}_2$ :20重量%以下、好ましくは10重量%以下(但し、所定の効果を十分に得るためには、下限値は0.5重量%程度とすることが望ましい)、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 及び $\text{Cs}_2\text{O}$ から選ばれた少なくとも1種:2〜20重量%、好ましくは5〜15重量%、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrO}$ 及び $\text{PbO}$ から選ばれた少なくとも1種:2〜250重量%、好ましくは5〜45重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Gd}_2\text{O}_3$ から選ばれた少なくとも1種:15重量%以下、好ましくは10重量%以下(但し、所定の効果を十分に与えるため

には、下限値は0.5重量%程度とすることが望ましい)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 及び $\text{ZrO}_2$ から選ばれた少なくとも1種:2重量%以下、好ましくは1重量%以下(但し、所定の効果を十分に得るためには、下限値は0.01重量%程度とすることが望ましい)を含むリン酸塩ガラス。

[0026] 4) $\text{P}_2\text{O}_5$ :20~50重量%、好ましくは30~40重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :5~30重量%、好ましくは10~25重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 及び $\text{Cs}_2\text{O}$ から選ばれた少なくとも1種:2~20重量%、好ましくは5~15重量%、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 及び $\text{SrO}$ から選ばれた少なくとも1種:10~50重量%、好ましくは20~40重量%を基本組成とし、F(弗素)が上記O(酸素)の一部と置換して得られる弗リン酸塩ガラス。

[0027] このようなガラス基材の形状は特に限定されず、最終製品の用途に応じて適宜設定できる。例えば、レンズ、レンズアレイ、光導波路、回折格子等に適した形状が広く採用でき、具体的には、板状、円柱状、角柱状等が挙げられる。例えば、前記した組成のガラス塊を研磨することにより所望形状の基材としたものを使用してもよいし、前記した組成のガラス溶融体を所望形状の基材となるように成型後、必要に応じて研磨したものを使用してもよい。

[0028] 本発明の製造方法では、このようなアルカリ金属成分をガラス構成成分として含むガラス基材を用いて、これにリチウム化合物、カリウム化合物、ルビジウム化合物、セシウム化合物、銀化合物及びタリウム化合物から選ばれる少なくとも1種を含有するペーストを塗布し、ガラス基材の軟化点より低い温度で熱処理を行う。以下、これらの化合物は「金属化合物」とも称する。

[0029] ペーストとしては、リチウム化合物、カリウム化合物、ルビジウム化合物、セシウム化合物、銀化合物及びタリウム化合物から選ばれる少なくとも1種と有機樹脂を有機溶媒に分散させてペースト状としたものを用いる。このようなペーストとしては、ガラス基材に塗布し得る適度な粘度を有し、熱処理によりリチウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、銀イオン及びタリウムイオンから選ばれる少なくとも1種を拡散させることのできる上記金属化合物を含有するペースト状物であれば特に限定されない。具体的には、ペースト粘度は、塗布方法、ペースト組成、基材への拡散条件等を考慮して適宜決定すればよい。

- [0030] このようなペーストをガラス基材に塗布し、熱処理を行うことによって、該ペーストに含まれる金属化合物中の金属イオンが、ガラス基材中のアルカリ成分と交換して $\text{Li}^+$ イオン、 $\text{K}^+$ イオン、 $\text{Rb}^+$ イオン、 $\text{Cs}^+$ イオン、 $\text{Ag}^+$ イオン、 $\text{Tl}^+$ イオン等としてガラス基材中に拡散する。そして、拡散部分にはガラス基材とは異なる屈折率を有する部分が形成され、その屈折率は拡散濃度の変化に応じて連続的に分布する。特に、 $\text{Ag}^+$ イオン、 $\text{Tl}^+$ イオン等を拡散させる場合には、屈折率の調整範囲が広いことため所望の屈折率分布が得られ易いため好ましい。該ペーストに含まれる金属化合物としては、熱処理によって各金属イオンをガラス基材に拡散可能なイオン結合性金属化合物であれば特に限定されないが、特に無機塩類を用いることが好ましい。各金属化合物の具体例を次に示す。
- [0031] リチウム化合物としては、例えば、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 等が挙げられる。この中でも、特に $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 等が好ましい。
- [0032] カリウム化合物としては、例えば、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 等が挙げられる。この中でも、特に $\text{KNO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 等が好ましい。
- [0033] ルビジウム化合物としては、例えば、 $\text{RbNO}_3$ 、 $\text{RbCl}$ 、 $\text{RbBr}$ 、 $\text{RbI}$ 、 $\text{RbF}$ 、 $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ 等が挙げられる。この中でも、特に $\text{RbNO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ 等が好ましい。
- [0034] セシウム化合物としては、例えば、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{CsCl}$ 、 $\text{CsBr}$ 、 $\text{CsI}$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ 等が挙げられる。この中でも、特に $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ 等が好ましい。
- [0035] 銀化合物としては、例えば、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$ 、 $\text{AgF}$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 等が挙げられる。この中でも、特に $\text{AgNO}_3$ が好ましい。
- [0036] タリウム化合物としては、例えば、 $\text{TlNO}_3$ 、 $\text{TlCl}$ 、 $\text{TlBr}$ 、 $\text{TlI}$ 、 $\text{TlF}$ 、 $\text{Tl}_2\text{S}$ 、 $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Tl}_2\text{O}$ 等が挙げられる。この中でも、特に $\text{TlNO}_3$ が好ましい。
- [0037] これらの金属化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合してもよい。
- [0038] 該ペーストに含まれる有機樹脂としては、熱処理温度において分解する樹脂を用いればよく、水洗により容易に除去できるものが好ましい。例えば、このような特性を有する、セルロース樹脂、メチルセルロース樹脂、セルロースアセテート樹脂、セルロースニトレート樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、アクリル樹脂、石油樹脂等が挙げられる。これらの有機樹脂は、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合し

でもよい。

- [0039] 該ペーストにおいて用いる有機溶剤は、金属化合物及び有機樹脂を容易に分散でき、乾燥時に容易に揮発するものであることが好ましく、具体的には、室温(20℃程度)では液体であって、50〜200℃程度で揮発する溶剤が好ましい。このような溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、テルピネオール等のアルコール類;ジメチルエーテル;アセトン等のケトン類などを挙げることができる。
- [0040] 該ペーストには、必要に応じて、添加剤を加えても良い。例えば、金属化合物の融点を低下させる添加剤としては、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{NaI}$ 等が挙げられる。この中でも、特に $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ の少なくとも1種が好ましい。これらの添加剤の配合量については、特に限定的ではないが、金属化合物100重量部に対して、200重量部以下、好ましくは180重量部以下である。
- [0041] 該ペーストにおける各成分の含有量は、最終製品の特性に応じて適宜設定できるが、例えば、金属化合物がカリウム化合物、ルビジウム化合物又はセシウム化合物の場合には、金属化合物100重量部に対して、有機溶剤2〜25重量部、好ましくは5〜20重量部、樹脂成分15〜45重量部、好ましくは20〜40重量部、添加剤3重量部以下である。特に、カリウム化合物として $\text{KNO}_3$ 、ルビジウム化合物として $\text{RbNO}_3$ 、セシウム化合物として $\text{CsNO}_3$ を用いる場合には、この配合態様が好ましい。
- [0042] また、金属化合物が銀化合物又はタリウム化合物の場合には、金属化合物100重量部に対して、有機溶剤15〜45重量部、好ましくは20〜40重量部、樹脂成分50〜170重量部、好ましくは70〜150重量部、添加剤180重量部以下、好ましくは160重量部以下である。特に、銀化合物として $\text{AgNO}_3$ 、タリウム化合物として $\text{TlNO}_3$ を用いる場合には、この配合態様が好ましい。
- [0043] さらに、金属化合物がリチウム化合物の場合には、金属化合物100重量部に対して、有機溶剤10〜50重量部、好ましくは15〜45重量部、樹脂成分40〜180重量部、好ましくは60〜160重量部、添加剤180重量部以下、好ましくは160重量部以下である。特に、リチウム化合物として $\text{Li}_2\text{SO}_4$ を用いる場合には、この配合態様が好ましい。
- [0044] 本発明の製造方法では、先ず該ペーストをガラス基材に塗布する。ペーストの塗布



形状は特に限定されず、各光学素子の特性に合わせて適宜設定できる。例えば、屈折率分布型レンズを作製する場合には、基材の所望部位にレンズとして使用可能な形状にペーストを塗布すればよい。具体的には、円形に塗布する場合には、通常は半径が $5\mu\text{m}$ 〜 $1\text{mm}$ 、好ましくは $10\mu\text{m}$ 〜 $0.5\text{mm}$ 程度である。他方、レンズアレイを作製する場合には、所望のレンズパターンに合わせてパターンニング間隔、円又はドットの大きさ等を調整すればよい。パターンニング間隔は特に限定的ではないが、通常 $1\text{cm}$ 以下、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $250\mu\text{m}$ 以下である。

- [0045] 塗布方法については特に限定はなく、公知の塗布方法を適宜採用すれば良く、例えば、スピンコート、スプレーコート、ディップコート等の方法を適用できる。また、屈折率分布型微小レンズ(マイクロレンズ)を作製する場合には、注射器、ディスペンサー一分注装置等によりペーストを基材上に滴下してもよいし、精密な円形微小ドットを形成する印刷技法(例えば、インクジェット法を使用した印刷)等を利用してもよい。
- [0046] また、光導波路又は回折格子を作製する場合には、線形にパターンニングすればよい。線形のパターンニングには、染色等に用いられるスクリーニング(スクリーン印刷)を利用してもよい。線状にパターンニングする場合には、線形幅は光学素子(光導波路、回折格子等)の所望の特性に応じて適宜設定できるが、光導波路であれば、通常 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下であり、回折格子であれば、通常 $500\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下である。さらに、より精密なパターンを形成する場合には、フォトリソグラフィ法によって、ガラス基材表面に無機膜によるパターンニングを行い、ガラス基材の露出部分に金属化合物を含むペーストを塗布すればよい。
- [0047] 以下、光導波路の形成手順の一例であって、フォトリソグラフィ法によってガラス基材表面に無機膜によりパターンニングを行い、ガラス基材の露出部分に金属化合物を含むペーストを塗布後、熱処理することにより、チャネル型の光導波路を形成する手順について簡単に説明する。
- [0048] まず、ガラス基材上にAl、Ti、Ag等の金属、 $\text{SiO}_2$ 等の酸化物等を蒸着して、無機膜を形成する。蒸着された無機膜の厚さは特に限定的ではないが、 $0.25\sim 1\mu\text{m}$ 程度とすることが好ましく、 $0.25\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度とすることがより好ましい。無機膜を

蒸着後、その上にフォトレジスト剤を塗布する。フォトレジスト剤としては、市販の有機系のフォトレジスト剤を使用すればよい。塗布方法も特に制限はないが、例えば、スピンコート、スプレーコート、ディップコート等の方法を採用できる。次に、このフォトレジスト剤の上にパターンニングを施した金属板を置き、紫外線により露光後、現像してフォトレジスト剤によるパターンを形成する。次いで、このパターンに従って露出部分の無機膜をエッチング等で剥離し、フォトレジスト剤を除去することによってガラス基板表面に無機膜によるパターン皮膜を形成する。次いで、ガラス基板の露出部分に該無機膜上から金属化合物を含むペーストを塗布後、熱処理(条件については後記する)を行うことによって、チャンネル型の光導波路を形成することができる。

- [0049] また、光導波路の他の態様として、ガラス基板の全面にペーストを塗布し、熱処理を行うことによって、スラブ型の光導波路を形成することもできる。
- [0050] 上記した何れのペースト塗布方法においても、塗布厚は特に限定されず、ペースト中に含まれる金属化合物の種類、含有量等によって適宜設定できるが、通常2mm以下、特に1.5mm以下、特に好ましくは1mm以下である。
- [0051] ペーストを塗布した後、通常、熱処理に先だって塗膜を乾燥する。乾燥条件については特に限定はなく、溶剤成分が十分に除去されてペーストが乾固させるように乾燥すればよく、通常100～250℃で30分～1.5時間、好ましくは150～200℃で45分～1時間程度加熱することにより効率よく乾燥することができる。
- [0052] 次いで、乾燥した塗膜を熱処理する。熱処理温度は、通常250～600℃程度、好ましくは300～550℃程度の温度範囲であって、ガラス基材の軟化点を下回る温度とすればよい。熱処理時間は、温度に応じて適宜設定できるが、通常10分から100時間、好ましくは30分～50時間程度、特に好ましくは1～25時間程度である。熱処理雰囲気は特に限定されず、通常は空気中等の酸素含有雰囲気中でよい。
- [0053] 上記した方法によって熱処理を行うことによって、所定の金属イオンがガラス基材に拡散する。拡散した金属イオンは、処理条件によって異なるが、金属イオンの状態、金属酸化物の状態、金属微粒子の状態等で存在し、拡散部分については、ガラス基材部分とは屈折率が異なるものとなる。屈折率の分布は連続的なものであり、通常はペーストを塗布した基材表面の屈折率が最大であり、拡散深度が大きくなるほど屈折

率は小さくなる。また、例えば、円形に塗布した場合には、円の中心部から半径方向に亘って連続的に屈折率が小さくなる。このように、基材と異なる屈折率分布又は屈折率分布領域が形成されることにより、所定の光学特性を発揮し得る素子構造が得られる。

[0054] 熱処理後は、通常、室温まで放冷し、基材上に残っているペースト残留物を水洗すればよい。

[0055] 勿論、本発明の製造方法は、上記具体的に示した光学素子の製造のみならず、基材に付与した屈折率変化又は屈折率分布を光学的に利用できる素子の製造に有用である。

### 発明の効果

[0056] 本発明の製造方法によれば、アルカリ金属成分を含むガラス基材に、特定の金属化合物を含むペーストを塗布し、空気中等で加熱するという簡単な操作によって、ガラス基材の所望部分に基材とは屈折率の異なる領域又は屈折率分布を形成して、かかる屈折率の差異又は屈折率分布を利用した光学素子を製造することができる。この方法によれば、煩雑な製造工程を要することなく、低コストで光学素子を製造できる。

[0057] また、溶融塩を用いないため、溶融塩の厳密な管理が必要なく、熱処理温度及びペースト中の金属化合物濃度を独立に制御することができる。さらに、溶融塩に浸漬するのとは異なり、基材上の所望部位にペーストを塗布するため、基材上に阻止膜等のマスクを形成する必要がない。

### 図面の簡単な説明

[0058] [図1]実施例1で作製したY字状光導波路における銀の分布を示す図である、図中、(a)は導波路始点を示し、(b)は導波路終点を示す。

[図2]実施例1で作製したY字状光導波路の深さ方向における屈折率分布を示す図である。

[図3]実施例1で作製したスラブ型光導波路が光を導波することを確認するための、プリズムの反射強度測定結果を示す図である。

[図4]実施例2で作製したマイクロレンズの銀の分布(表層部)を示す図である。

[図5]実施例2で作製したマイクロレンズの深さ方向(円の中心部)の屈折率分布を示す図である。

[図6]実施例3のマイクロレンズアレイの製造における、ペーストのパターニング模式図である。200  $\mu$  mは塗布円の直径を示し、300  $\mu$  mは塗布円のパターニング間隔を示す。

[図7]実施例3で作製したマイクロレンズアレイの1つのレンズにおける銀の分布(表層部)を示す図である。

[図8]実施例3で作製したマイクロレンズアレイの1つのレンズにおける深さ方向(円の中心部)の屈折率分布を示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0059] 以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。但し、本発明は実施例に限定されない。

#### [0060] 実施例1

(屈折率分布型Y字状光導波路の作製)

市販 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系ホウケイ酸塩ガラス(型番: BK7、ショット製)を基材(縦20mm×横20mm×厚さ3mm)として用いて、下記の方法で光導波路を作製した。

[0061] 先ず、ガラス基材を洗浄後、片面に $\text{AgNO}_3$ :25重量%、 $\text{NaNO}_3$ :40重量%、アクリル樹脂:15重量%、セルロース樹脂:15重量%及び、テルピネオール:5重量%からなるペースト(銀化合物100重量部に対して、有機溶剤20重量部、樹脂成分120重量部及び添加剤160重量部を配合したもの)をスクリーニングによりY字線状(線幅100  $\mu$  m)に塗布した。ペースト厚さは1mmとなるように塗布した。

[0062] 次いで、ペーストを塗布したガラス基材を200℃で1時間乾燥後、空气中300℃で3時間熱処理を行った。

[0063] 熱処理後の試料について、EDX(エネルギー分散型X線分析装置)により銀の分布を測定することにより、銀がY字線に沿って分布していることを確認した。銀の分布測定結果を図1に示す。図中(a)は光導波路の始点であり、(b)は終点である。なお、実施例1では、Y字の下端を始点、上端2箇所を終点としている。

[0064] また、ガラス基材の深さ方向における屈折率の分布を調べたところ、ガラス基板との

屈折率差が最大で約 $5 \times 10^{-2}$ 増大し、表面から約 $4 \mu\text{m}$ まで屈折率分布が生じていた。深さ方向の屈折率分布測定結果を図2に示す。

- [0065] さらに、上記方法にてスラブ型光導波路を作製し、プリズムカップリング法において、作製したガラス表面からの反射強度を測定したところ、光が導波することを確認した。測定角と検出強度との関係を図3に示す。

[0066] 実施例2

(屈折率分布型マイクロレンズの作製)

市販 $\text{SiO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O}$ 系ケイ酸塩ガラスを基材(型番:B270、ショット製)(縦20mm×横20mm×厚さ3mm)として用いて、下記の方法でマイクロレンズを作製した。

- [0067] 先ず、ガラス基材を洗浄後、片面に $\text{AgNO}_3$ :25重量%、 $\text{NaNO}_3$ :40重量%、アクリル樹脂:15重量%、セルロース樹脂:15重量%及びテルピネオール:5重量%からなるペースト(銀化合物100重量部に対して、有機溶剤20重量部、樹脂成分120重量部及び添加剤160重量部を配合したもの)を注射器滴下により円形(直径 $400 \mu\text{m}$ )に塗布した。ペースト厚さは1mmとなるように塗布した。

- [0068] 次いで、ペーストを塗布したガラス基材を $200^\circ\text{C}$ で1時間乾燥後、空气中 $300^\circ\text{C}$ で3時間熱処理を行った。

- [0069] 熱処理後の試料について、EDX(エネルギー分散型X線分析装置)により銀の分布を測定することにより、銀が円形に分布していることを確認した。銀の分布測定結果を図4に示す。銀の分布は、塗布したペースト表面(即ち、ガラス表層面)の銀の分布を測定したものである。

- [0070] また、ガラス基材の深さ方向における屈折率の分布を調べたところ、ガラス基板との屈折率差が最大で約 $1 \times 10^{-2}$ 増大し、塗布した円の中心部において、表面から約 $6 \mu\text{m}$ まで屈折率の分布が生じていることが分かった。深さ方向(円の中心部)の屈折率分布を図5に示す。

[0071] 実施例3

(屈折率分布型マイクロレンズアレイの作製)

$\text{SiO}_2$ :54重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :22重量%、( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{O}$ ):合量で12重量%、

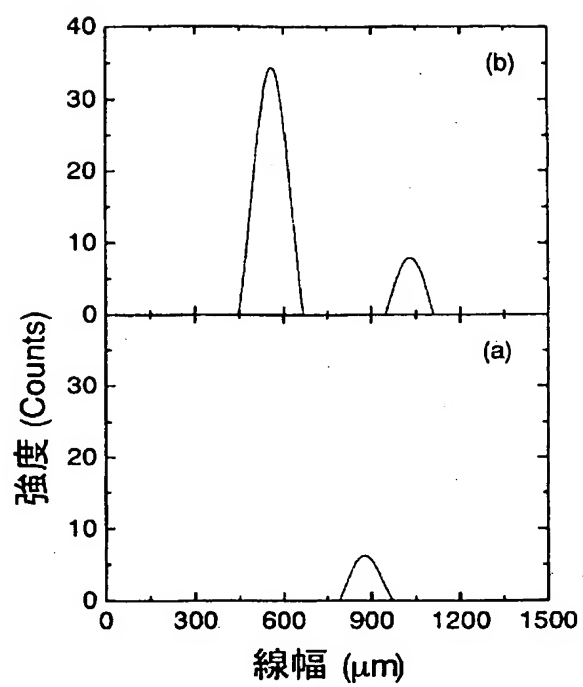
$\text{Al}_2\text{O}_3$ :10重量%、 $\text{ZnO}$ :2重量%の組成のガラスを基材(縦10mm×横10mm×厚さ3mm)として用いて、下記の方法で屈折率分布型マイクロレンズアレイを作製した。

- [0072] 先ず、ガラス基材を洗浄後、片面に $\text{AgNO}_3$ :25重量%、 $\text{NaNO}_3$ :40重量%、アクリル樹脂:15重量%、セルロース樹脂:15重量%及びテルピネオール:5重量%からなるペースト(銀化合物100重量部に対して、有機溶剤20重量部、樹脂成分120重量部及び添加剤160重量部を配合したもの)をディスペンサー分注試験装置により滴下し、円形(直径200  $\mu\text{m}$ )に塗布した。塗布は、パターンニング間隔(円の中心から隣接の円の中心までの間隔)を300  $\mu\text{m}$ とし、20×20点(計400点)行った。ペースト厚さは0.2mmとした。パターンニングの模式図を図6に示す。
- [0073] 次いで、ペーストを塗布したガラス基材を200℃で1時間乾燥後、空气中300℃で12時間熱処理を行った。
- [0074] 熱処理後の試料について、EDX(エネルギー分散型X線分析装置)により銀の分布を測定することにより、銀が円形に分布していることを確認した。銀の分布測定結果を図7に示す。これは、塗布したペースト表面(即ち、ガラス表層面)の銀の分布を測定したものである。
- [0075] また、ガラス基材の深さ方向における屈折率の分布を調べたところ、ガラス基板との屈折率差が最大で約 $4 \times 10^{-2}$ 増大し、塗布した円の中心部において、表面から約15  $\mu\text{m}$ まで屈折率の分布が生じていることが分かった。深さ方向(円の中心部)の屈折率分布を図8に示す。

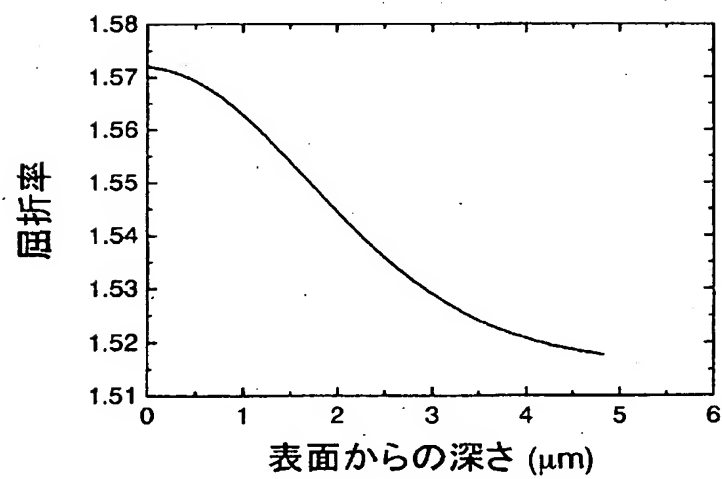
## 請求の範囲

- [1] アルカリ金属成分をガラス構成成分として含むガラス基材に、リチウム化合物、カリウム化合物、ルビジウム化合物、セシウム化合物、銀化合物及びタリウム化合物から選ばれる少なくとも1種、有機樹脂並びに有機溶剤を含有するペーストを塗布し、ガラス基材の軟化温度より低い温度で熱処理することを特徴とする光学素子の製造方法。
- [2] ガラス基材が、アルカリ金属成分を酸化物換算で2重量%以上含むガラスからなり、該ガラスがケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、リン酸塩ガラス又は弗リン酸塩ガラスである請求項1記載の製造方法。
- [3] 請求項1又は2に記載の製造方法により製造された光学素子。
- [4] 屈折率分布型レンズ、屈折率分布型レンズアレイ、光導波路又は回折格子である請求項3記載の光学素子。
- [5] スラブ型又はチャネル型光導波路である請求項4記載の光学素子。

[図1]

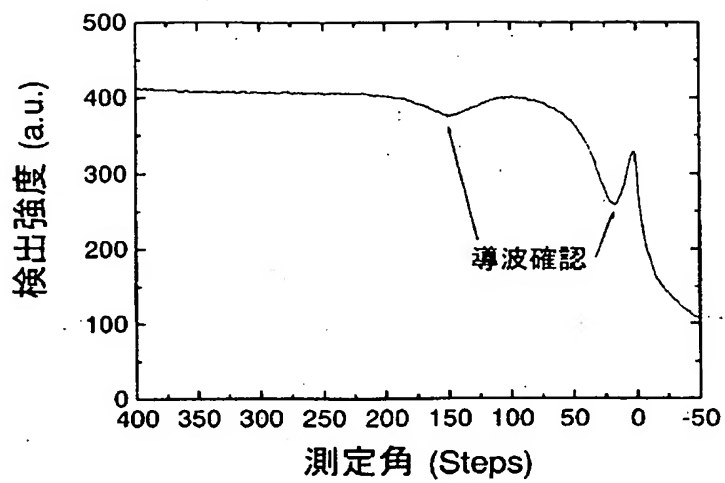


[図2]

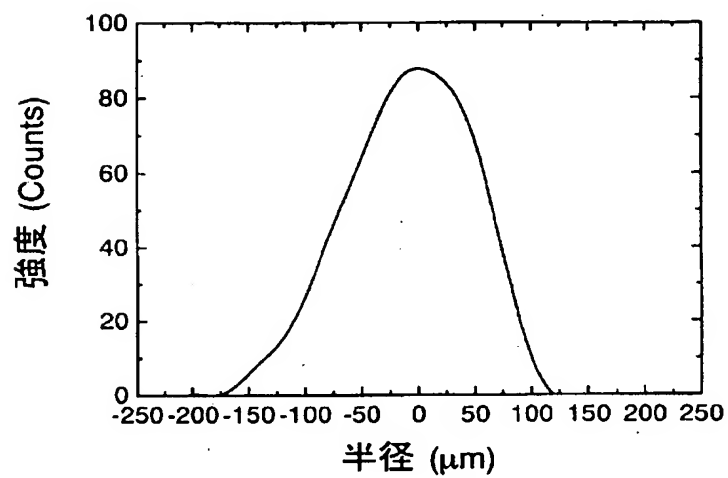




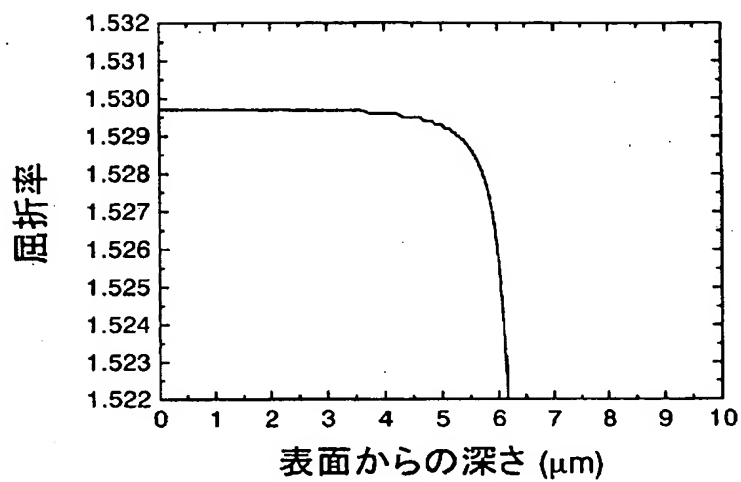
[図3]



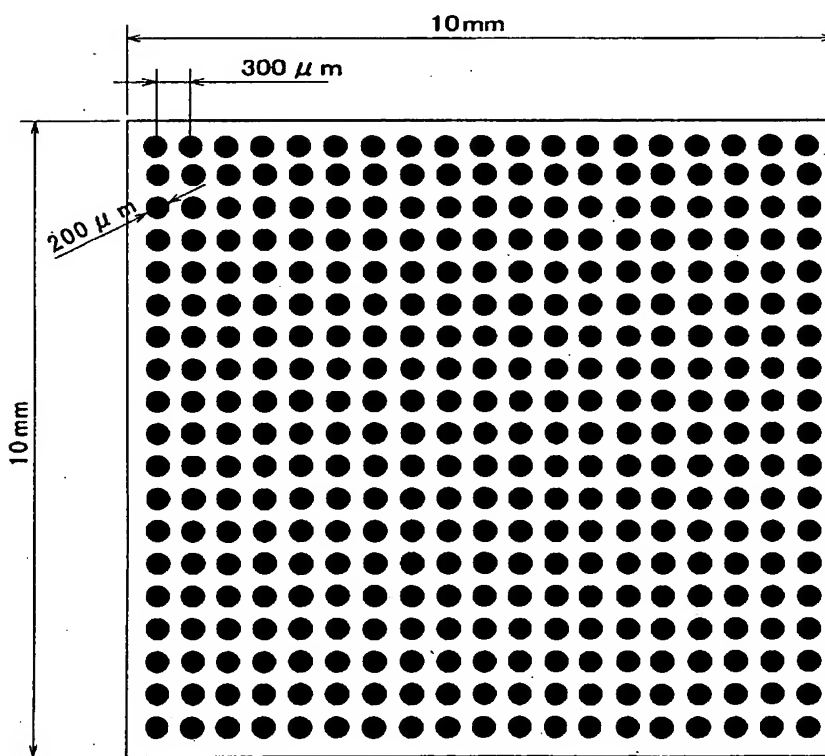
[図4]



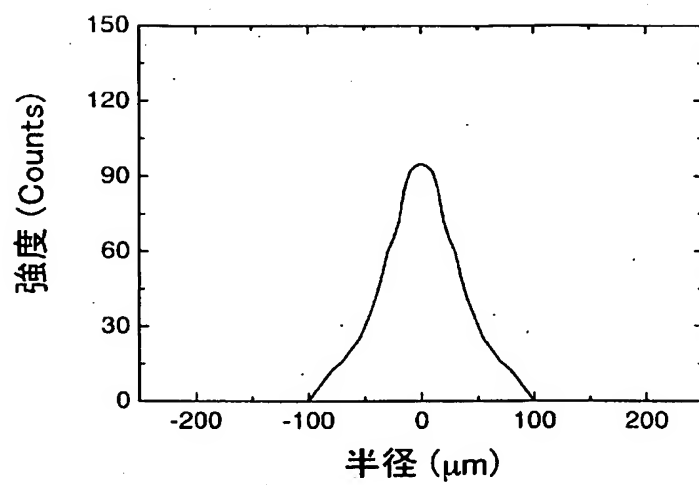
[図5]



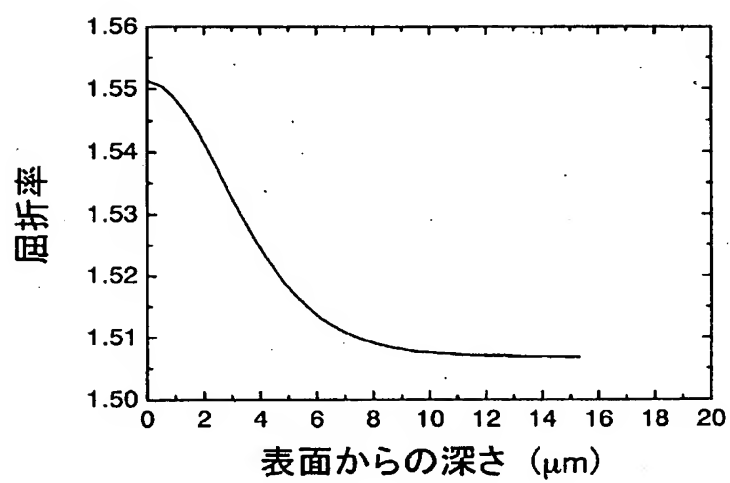
[図6]



[図7]



[図8]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002246

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C03C21/00, G02B3/00, 6/12, 6/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C03C15/00-23/00, G02B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-181201 A (Ricoh Co., Ltd.), 29 June, 1992 (29.06.92), Page 2, upper right column, line 19 to page 3, upper right column, line 8; page 1, right column, lines 6 to 8 (Family: none)	1-5
Y	JP 2000-103646 A (N.E. Chemcat Corp.), 11 April, 2000 (11.04.00), Claim 1; Par. No. [0026] (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 April, 2005 (08.04.05)Date of mailing of the international search report  
10 May, 2005 (10.05.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002246

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 61-256946 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 14 November, 1986 (14.11.86), Claims 1, 3; page 3, upper left column, lines 13 to 16; page 3, upper right column, lines 14 to 17 (Family: none)	1-5
Y	Masayuki YAMANE et al., "Glass Kogaku Handbook", 1st edition, 05 July, 1999 (05.07.99), page 16, table 2.14	2-5
Y	JP 2003-131028 A (Yugen Kaisha Auto Cloning Technology), 08 May, 2003 (08.05.03), Par. Nos. [0001], [0008] (Family: none)	5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C03C21/00, G02B3/00, 6/12, 6/13

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C03C15/00-23/00, G02B3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 4-181201 A (株式会社リコー) 1992.06.29, 第2頁右上欄第19行-第3頁右上欄第8行, 第1頁右欄第6-8行 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2000-103646 A (エヌ・イーケムキャット株式会社) 2000.04.11, 請求項1, 段落【0026】 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 61-256946 A (日本板硝子株式会社) 1986.11.14, 請求項1, 3, 第3頁左上欄第13-16行, 第3頁右上欄第14-17行 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.04.2005

国際調査報告の発送日

10.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

4T

3386

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	山根正之ほか, ガラス工学ハンドブック, 初版, 1999.07.05, 第16 頁表 2.14	2-5
Y	JP 2003-131028 A (有限会社オートクロニング・テクノロジー) 2003.05.08, 段落【0001】, 【0008】 (ファミリーなし)	5